Ueber die

Einwirkung von Natronlauge

auf

Hydrosorbinsäure.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Facultät

der

Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

CHARLES FREDERIC BAKER

aus **England.**

STRASSBURG.
Buchdruckerei C. Göller, Magdalenengasse 20.
1892.

Nachstehende Untersuchung wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Rudolph Fittig im Universitätslaboratorium zu Strassburg begonnen und grösstentheils daselbst ausgeführt. Da mir aber ein mehr als einjähriger Aufenthalt in Deutschland unmöglich war, wurde die Arbeit, unter Genehmigung des Herrn Prof. Fittig, im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Ramsay im University College, London, zum Abschluss gebracht.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Fittig, für den mir ertheilten Rath und Beistand meinen aufrichtigen Dank auszusprechen. Auch dem Herrn Professor Ramsay, durch dessen Güte ich im Stande war, die Arbeit in London zu vollenden, sage ich meinen besten Dank.

I. Einleitung und theoretischer Theil.

Schon 1883 ist von Fittig und Buri (Annalen, 216, 171) entdeckt worden, dass beim Reduciren von Piperinsäure durch Natriumamalgam auf dem Wasserbade zwei isomere Säuren entstehen. Wenn man so verfährt, dass die Lösung nie mehr als schwach alkalisch reagirt, entsteht nur die β-Säure, bei stark alkalischer Lösung wird dagegen ein Gemisch von der β- und der α-Säure erhalten. Letztere ist durch Einwirkung der heissen Natronlauge auf die β-Säure entstanden, denn Fittig und Buri zeigten durch einen besonderen Versuch, dass die β-Säure beim Kochen mit Natronlauge eine Umwandlung in die α-Säure erleidet. Andere Schüler von Fittig (Weinstein, Annalen, 227, 31, und Regel, Berichte, 20, 414) haben später gezeigt, dass der α-Hydropiperinsäure die Zusammensetzung einer βγ-ungesättigten Säure zukommt, bei der die doppelte Bindung sich zwischen den β und γ Kohlenstoffatomen befindet, während die β-Hydropiperinsäure sich wie eine αβ-ungesättigte Säure verhält. Von Weinstein ist weiter die Annahme gemacht worden, dass bei dem Uebergange von αβ- zu βγ-ungesättigter Säure eine β-Oxysäure entsteht, obgleich es ihm nicht gelungen ist, dieselbe zu isoliren. Wie dem auch sei, das Kochen mit

Natronlauge bewirkt schliesslich eine Verschiebung der doppelten Bindung, und zwar in der Richtung der Carboxylgruppe, wie aus den nachstehenden Formeln ersichtlich ist:

$$CH_2 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > C_6H_3.CH_2.CH{:}CH.CH_2.COOH$$

α - Hydropiperinsäure (βγ)

$$CH_2 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > C_6H_3.CH_2.CH_2.CH{:}CH.COOH$$

β - Hydropiperinsäure (αβ)

Baeyer (Annalen, 251, 257) hat auch ähnliche Beobachtungen gemacht. Nach ihm geht die $\triangle^{2,5}$ Dihydroterephthalsäure durch Kochen mit Wasser in die isomere $\triangle^{1,5}$ Säure über, und letztere durch Kochen mit Natronlauge in die $\triangle^{1,4}$ Säure.

$$HOOC.CH \begin{matrix} CH{:}CH \\ CH{:}CH \end{matrix} > CH.COOH$$

$\triangle^{2,5}$ Dihydroterephthalsäure

$$HOOC.C \begin{matrix} CH.CH_2 \\ CH{:}CH \end{matrix} > CH.COOH$$

$\triangle^{1,5}$ Dihydroterephthalsäure

$$HOOC.C \begin{matrix} CH.CH_2 \\ CH_2.CH \end{matrix} > C.COOH$$

$\triangle^{1,4}$ Dihydroterephthalsäure

Auch soll die $\triangle^{2}$ Tetrahydroterephthalsäure unter gleichen Bedingungen in die $\triangle^{1}$ isomere Säure übergehen.

$$HOOC.CH \begin{matrix} CH:CH \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} > CH.COOH$$

$\triangle^{2}$ Tetrahydroterephthalsäure

$$HOOC.C \begin{matrix} CH.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} > CH.COOH$$

$\triangle^{1}$ Tetrahydroterephthalsäure

Baeyer und Rupe (Annalen 256, 1) haben weiter bewiesen, dass die βγ-Hydromuconsäure durch Kochen mit Natronlauge in die αβ-isomere Säure übergeführt wird:

βγ-Hydromuconsäure $HOOC.CH_2.CH:CH.CH_2.COOH$
αβ- „ $HOOC.CH_2.CH_2.CH:CH.COOH$

Noch zwei Umwandlungen von βγ- in αβ-Säuren sind von Fittig's Schülern beobachtet worden. Luib (Inaugural-Dissertation, Strassburg, 1891) hat Phenylisocrotonsäure mit Natronlauge gekocht und daraus Benzylacrylsäure erhalten:

Phenylisocrotonsäure (βγ) $C_6H_5.CH:CH.CH_2.COOH$
Benzylacrylsäure (αβ) $C_5H_5.CH_2.CH:CH.COOH$

und Hoffmann (Inaug.-Dissertation, Strassburg, 1892) hat unter gleichen Umständen Phenyl-βγ-pentensäure in Phenyl-αβ-pentensäure übergeführt:

Phenyl-βγ-pentensäure $C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_2.COOH$
„ αβ „ $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH.COOH$

Luib hat zunächst viel β-Oxysäure (Phenyl-β-oxybuttersäure) und nur wenig αβ-ungesättigte Säure erhalten; Hoffmann dagegen viel αβ-ungesättigte Säure und nur kleine Mengen der β-Oxysäure (Phenyl-β-oxyvaleriansäure). Sowohl Luib als Hoffmann haben die Beobachtung gemacht, dass die β-Oxysäure durch Kochen mit Natronlauge nur Spuren der αβ-ungesättigten Säure liefert, und Hoffmann hat sogar den Beweis erbracht, dass die β-Oxysäure aus der αβ-ungesättigten Säure durch Kochen der letzteren mit Natronlauge entsteht. Demnach wird wohl die Annahme hinfällig, dass bei dem Uebergange von βγ- zu αβ-unge-

sättigter Säure die β-Oxysäure als Zwischenprodut centstehe. Vielmehr wäre anzunehmen, dass die βγ-Säure direct in die αβ-Säure übergeht, und dass aus letzterer durch Aufnahme eines Moleküls Wasser die gleichzeitig gebildete β-Oxysäure entsteht.

Alle bisher in Betracht gezogenen Verbindungen, die zweibasische Hydromuconsäure allein ausgenommen, enthalten eine aromatische (Phenyl) Gruppe, und es war Herrn Professor Fittig daran gelegen, zu probiren, ob diese Umwandlung auch bei den βγ-ungesättigten Säuren rein aliphatischer Natur stattfindet. Diese Frage gewann auch dadurch an Interesse, dass Professor Fittig eine Methode entdeckt hatte, solche Säuren auf synthetischem Wege zu erhalten. Wird nämlich eine Paraconsäure, die beim Erhitzen eines Aldehyds mit Bernsteinsäure gebildet wird, der trockenen Destillation unterworfen, so entsteht eine βγ-ungesättigte Säure; (ein Beispiel einer solchen Synthese wird weiter unten beim Besprechen der Hydrosorbinsäure aufgeführt.) Wenn diese βγ-Säuren beim Kochen mit Natronlauge ganz allgemein in αβ-ungesättigte Säuren übergehen, so haben wir eine allgemeine Methode, um auch diese Säuren synthetisch zu erhalten, — eine Säureklasse, die heutzutage nicht gerade zahlreich vertreten ist. Professor Fittig hat mir deshalb vorgeschlagen, die Hydrosorbinsäure nach dieser Richtung zu untersuchen.

Die Hydrosorbinsäure wird aus Sorbinsäure durch Reduciren mittelst Natriumamalgams erhalten; ihre Eigenschaften sind von Fittig und Barringer (Ann.,

161, 307), und Fittig, Stahl, Landsberg und Engelhorn (Annalen, 200, 42) eingehend studirt worden. Die Sorbinsäure selbst kommt im Safte unreifer Vogelbeeren (Sorbus aucuparia) vor; ihr Calciumsalz bleibt, bei der Gewinnung von Aepfelsäure aus den Vogelbeeren, in der Mutterlauge des äpfelsauren Calciums nach Auskrystallisiren desselben zurück. Sie hat wahrscheinlich die unten angegebene Constitution, und liefert beim Reduciren Hydrosorbinsäure, analog wie Piperinsäure, Muconsäure und $\triangle^{1,3}$ Dihydroterephthalsäure unter gleichen Umständen in Hydropiperinsäure, Hydromuconsäure resp. $\triangle^{2}$ Tetrahydroterephthalsäure übergehen. Eine weitere Analogie besteht darin, dass diese Säuren durch Kochen mit Natronlauge in αβ-Hydropiperinsäure, αβ-Hydromuconsäure resp. $\triangle^{1}$ Tedrahydroterephthalsäure übergeführt werden, gerade wie Hydrosorbinsäure (wie unten gezeigt wird) eine αβ isomere Säure, die β-Propylacrylsäure, liefert.

$CH_3.CH{:}CH.CH{:}CH.COOH$	$HOOC.CH{:}CH.CH{:}CH.COOC$
Sorbinsäure.	Muconsäure.
$CH_3.CH_2.CH{:}CH.CH_2.COOH$	$HOOC.CH_2.CH{:}CH.CH_2,COOH$
Hydrosorbinsäure (βγ).	Hydromuconsäure (βγ).
$CH_3.CH_2.CH_2.CH{:}CH.COOH$	$HOOC.CH_2.CH_2.CH{:}CH.COOH$
β-Propylacrylsäure (αβ).	Hydromuconsäure (αβ).

$$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3.CH{:}CH.CH{:}CH.COOH$$

Piperinsäure.

$$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3.CH_2.CH{:}CH.CH_2.COOH$$

α-Hydropiperinsäure (βγ).

$$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3.CH_2.CH_2.CH{:}CH.COOH$$

β-Hydropiperinsäure (αβ).

$$HOOC.C\begin{matrix}\diagup CH\ .CH \diagdown \\ \diagdown CH_2.CH_2 \diagup\end{matrix}C.COOH$$

$\triangle^{1,3}$ Dihydroterephthalsäure.

$$HOOC.HC.\begin{matrix}\diagup CH\ :CH \diagdown \\ \diagdown CH_2.CH \diagup\end{matrix}CH.COOH$$

$\triangle^{2}$ Jetrahydroterephthalsäure.

$$HOOC.C\begin{matrix}\diagup CH\ .CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2.CH_2 \diagup\end{matrix}CH.COOH$$

$\triangle^{1}$ Tetrahydroterephthalsäure.

Dass die Hydrosorbinsäure die oben angegebene Zusammensetzung besitzt, erhellt aus folgenden Gründen (Fittig und Delisle, Annalen, 255, 64). Erhitzt man Propionaldehyd mit bernsteinsaurem Natrium und Essigsäure-Anhydrid, so entsteht Aethylparaconsäure,

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad COOH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3.CH_2.\underset{\underset{O}{\|}}{CH} + \underset{\underset{H}{|}}{CH}.CH_2.\underset{\underset{OH}{|}}{CO} \end{array}$$

Propionaldehyd. Bernsteinräure.

$$= H_2O + CH_3.CH_2.\underbrace{CH.\overset{\overset{COOH}{|}}{CH}.CH_2.CO}_{O}$$

Aethylparaconsäure.

und diese, der trockenen Destillation unterworfen, liefert unter anderen Producten eine Säure, die alle Eigenschaften der aus Sorbinsäure erhaltenen Hydrosorbinsäure besitzt,

$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad\quad\quad\quad COOH \\ CH_3.CH_2.CH.CH.CH_2\cdot CO \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad O \end{array}$$

Aethylparaconsäure.

$$= CO_2 + CH_3.CH_2\cdot CH:CH.CH_2.COOH$$

Hydrosorbinsäure

Danach muss man wohl zugeben, dass die Hydrosorbinsäure obige Constitution besitzt, und es steht damit im Einklang, dass die Monobromcapronsäure, die aus Hydrosorbinsäure durch Aufnahme eines Moleküls Bromwasserstoffs entsteht, wobei sich das Bromatom wohl an das von der Carboxylgruppe weiter entfernte Kohlenstoffatom anlagert, durch Kochen mit Wasser ein Lacton liefert, das von einer γ-Oxysäure abzuleiten ist.

Hydrosorbinsäure $CH_3.CH_2\cdot CH:CH.CH_2.COOH$

γ-Bromcapronsäure $CH_3.CH_2\cdot CHBr.CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$

Caprolacton $CH_3.CH_2\cdot CH.CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$

$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad O$$

[γ-Oxycapronsäure $CH_3.CH_2.CHOH.CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$]

Die Hydrosorbinsäure ist also eine βγ-ungesättigte Säure, und man dürfte daher wohl erwarten, dass sie beim Kochen mit Natronlauge eine Umwandlung in die isomere αβ-Säure erleiden würde.

Diese Erwartung hat sich durch den Versuch als wohlbegründet erwiesen. Die Hyprosorbinsäure geht beim Kochen mit Natronlauge in eine isomere ungesättigte Säure über, die

β-Propylacrylsäure, $CH_3.CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH.COOH$

Diese ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur fest; dagegen bildet die Hydrosorbinsäure eine Flüssigkeit, die

bei —18° nicht erstarrt. Durch kurzes Kochen mit Schwefelsäure wird die erstere kaum angegriffen, während die Hydrosorbinsäure glatt in Caprolacton übergeht (Fittig und Dubois, Annalen, 256, 134). Auch unterscheiden sich die beiden Säuren durch ihre Salze, die verschiedene Krystallisationsfähigkeit und Wassergehalt besitzen. Die β-Propylacrylsäure ist eine ungesättigte Säure, denn sie addirt zwei Atome Brom unter Bildung von

αβ-Dibromcapronsäure, $CH_3.CH_2.CH_2.CHBr.CHBr.COOH$

sowie ein Molekül Bromwasserstoffs unter Bildung von β-Bromcapronsäure, $CH_3.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2.COOH$

Diese beiden Säuren unterscheiden sich von den isomeren Säuren, die unter gleichen Verhältnissen aus Hydrosorbinsäure entstehen.

Dass die Monobromcapronsäure eine β-Bromsäure ist, wird durch ihr Verhalten gegen kochendes Wasser bewiesen. Beim Kochen mit Wasser liefert sie nämlich 1) eine β-Oxysäure, die

β-Oxycapronsäure, $CH_3.CH_2.CH_2.CHOH.CH_2.COOH$

2) einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, ein normales Amylen, $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH_2$, 3) eine αβ-ungesättigte Säure, die β-Propylacrylsäure, 4) möglicherweise auch eine zweite, ebenfalls ungesättigte βγ-Säure, die Hydrosorbinsäure; doch konnte die Bildung der letzteren, der kleinen Menge wegen, nicht genügend scharf nachgewiesen werden. Das Verhalten der Monobromcapronsäure ist also das einer β-Bromsäure; eine α-Bromsäure würde eine α-Oxysäure liefern, daneben auch in gewissen Fällen eine αβ-ungesättigte Säure, eine γ-Bromsäure würde ein Lacton geben. Die be-

schriebenen Reactionen der Monobromcapronsäure werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt.

1) $CH_3.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2.COOH + H_2O$
$= CH_3.CH_2.CH_2.CHOH.CH_2.COOH + HBr$

2) $CH_3.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2.COOH$
$= CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH_2. + CO_2. + HBr$

3) $CH_3.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2.COOH$
$= CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.COOH + HBr$

4) $CH_3.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2.COOH$
$= CH_3.CH_2.CH:CH.CH_2.COOH + HBr$

Die Monobromcapronsäure ist also eine β-Bromsäure und die aus ihr entstehende Oxycapronsäure demnach eine β-Oxysäure. Weiter muss die Säure, die durch Aufnahme von Bromwasserstoff eine β-Bromsäure liefert, entweder eine αβ- oder eine βγ-ungesättigte Säure sein. Im vorliegenden Falle kann sie aber nicht eine βγ-Säure sein, da sie aus einer βγ-Säure entsteht, und ganz andere Eigenschaften besitzt wie diese. Sie ist also eine αβ-ungesättigte Säure, und zwar β-Propylacrylsäure, wie oben angegeben. Schliesslich muss die Dibromcapronsäure eine αβ-Dibromcapronsäure sein, da sie aus einer αβ-ungesättigten Säure durch Aufnahme von Brom entsteht. Die Zusammensetzung der vier im Laufe dieser Arbeit neu dargestellten Säuren ist also ermittelt.

Kocht man Hydrosorbinsäure mit Natronlauge, so entsteht, neben β-Propylacrylsäure, etwas β-oxycapronsäure. Ob diese ein primäres Product der Reaction, und folglich eine Zwischenstufe zwischen der βγ- und der αβ-Säure ist, oder ob sie nur secundär durch Einwirkung von Natronlauge auf schon gebildete αβ-Säure

entsteht, ist leider nicht zu entscheiden. Um über diesen Punkt ins Klare zu kommen, wurden besondere Versuche angestellt; β-Propylacrylsäure, sowie auch β-Oxycapronsäure wurden jede für sich mit Natronlauge gekocht. Die β-Oxycapronsäure geht freilich theilweise in β-Propylacrylsäure über; aber auffälligerweise geht letztere ihrerseits unter gleichen Umständen theilweise in β-Oxycapronsäure zurück. Man kann also nicht bestimmt sagen, ob die beim Kochen von Hydrosorbinsäure mit Natronlauge gebildete β-Oxycapronsäure direct aus ersterer entsteht, oder aus zuerst gebildeter β-Propylacrylsäure. Wohl darf man aber die erste Annahme als die wahrscheinlichere gelten lassen, denn in dem Falle erklärt sich die Umlagerung von βγ- zu αβ-Säure durch Aufnahme von Wasser unter Bildung von β-Oxysäure, aus der durch Wasserabspaltung die αβ-Säure entsteht. Nimmt man aber an, dass die β-Oxysäure aus zuerst gebildeter αβ-Säure entsteht, so wird man zu dem weiteren Schluss gezwungen, die αβ-Säure sei durch molekulare Umlagerung direct aus der βγ-Säure entstanden, eine Umwandlung, die sich durch unsere jetzige Formeln schwerlich erklären lässt.

II. Experimenteller Theil.

Darstellung der Hydrosorbinsäure.

Die zu den Versuchen verwendete Hydrosorbinsäure wurde aus von Kahlbaum in Berlin bezogener Sorbinsäure dargestellt. Diese wurde mittelst eines grossen Ueberschusses (ungefähr dem Zehnfachen der theoretisch nöthigen Menge) von 4 prozentigem Natriumamalgam

Um die Bildung von αβ-Säure möglichst zu verhindern, wurde die Reduction bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ausgeführt, und es wurde durch zeitweises Hinzufügen von Schwefelsäure dafür gesorgt, dass die Lösung nie stark alkalisch wurde. Nach vollendeter Reduction wurde die Lösung von dem Quecksilber abgegossen, mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt und im Wasserdampfstrom destillirt. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, auf ein kleines Volum verdunstet und mit Schwefelsäure versetzt. Darauf schied sich ein Oel aus, das eine auf der wässerigen Lösung schwimmende Schicht bildete; diese wurde mittelst einer Absaugepipette abgehoben, mit einem kleinen Stückchen kohlensauren Natriums versetzt und gleich darauf destillirt. Es ging zuerst etwas Wasser über; dann stieg die Temperatur sehr rasch und es destillirte Hydrosorbinsäure, die zwischen 203,5° und 206,5° aufgefangen wurde; weitaus die grösste Menge ging bei 203.5°—205° über. Fittig und Barringer geben den Siedepunkt 204,5° (corr.) reducirt.

an; Fittig, Stahl, Landsberg und Engelhorn 208°. Nach Abheben der Hydrosorbinsäure wurde die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, und die Säure, die beim Verdunsten des Aethers zurückblieb, wie oben gereinigt. Auf diese Weise betrug die gesammte Ausbeute 60 Procent der theoretischen. Es wurde eine grosse Menge eines Nebenproductes erhalten, dessen Bildung schon von Fittig und Barringer wahrgenommen worden ist. Dieses ist eine in Wasser unlösliche, mit Wasserdampf nicht flüchtige Säure, deren Baryumsalz in kaltem Wasser löslicher als in heissem ist. Beim Behandeln mit Natronlauge wird sie nicht angegriffen; keine Spur einer flüchtigen Säure wird dabei gebildet.

Kochen der Hydrosorbinsäure mit Natronlauge.

Die Hydrosorbinsäure wurde in einem mit Rückflusskühler versehenen kupfernen Kolben mit der zehnfachen der zu Neuralisation erforderlichen Natronlauge gekocht. Zuerst wurde 10 procentige Natronlauge angewandt, und das Kochen während 20 Stunden fortgesetzt; später erwies es sich als zweckmässig, 20 procentige Natronlauge zu verwenden, das Kochen während 50 Stunden fortzusetzen und das Product schliesslich in einer silbernen Schale beinahe zur Trockne einzudampfen. Der Rückstand wurde alsdann in Wasser aufgelöst und verdünnte Schwefelsäure bis zu eintretender Neutralreaction zugefügt. Die noch schwach alkalische Lösung wurde von dem ausgeschiedenen kohlensauren Kupfer abfiltrirt, mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt, und im Wasserdampfstrom destillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte. Das

Destillat wurde mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, aus hydrosorbinsaurem und β-propylacrylsaurem Natrium bestehend, wurde mit Schwefelsäure nach Fittig und Dubois (Annalen, 256, 134), erhitzt, um die Hydrosorbinsäure in Caprolacton überzuführen; die β-Propylacrylsäure bleibt dabei unverändert. Diese wurde, sammt dem Caprolacton, mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug mit kohlensaurem Natrium in der Kälte neutralisirt, und das Caprolacton, welches unangegriffen bleibt, mit Aether ausgeschüttelt. Die wässerige Lösung wurde nach dem Abdampfen des gelösten Aethers mit Schwefelsäure versetzt und im Wasserdampfstrom destillirt. Die neue Säure — die β-Propylacrylsäure — geht mit dem Wasserdampf über und erstarrt im Kühlerrohr; eine bedeutende Menge bleibt aber im Wasser gelöst. Man kann einen Theil von dieser direct fest bekommen, indem man das wässerige Destillat wieder destillirt und die ersten Portionen für sich sammelt; oder man kann das wässerige Destillat mit kohlensaurem Natrium neutralisiren und zur Trockne eindampfen, den Rückstand mit wenig Schwefelsäure versetzen und im Wasserdampfstrom destilliren. Die Ausbeute ist sehr veränderlich, beträgt im günstigsten Falle ungefähr 30 Procent der angewandten Hydrosorbinsäure, und von dieser wird bei der ersten Destillation mit Wasser gewöhnlich nicht mehr als die Hälfte in Krystallen erhalten, während die andere Hälfte gelöst bleibt. In einem Versuche aber wurden 30 Procent fest erhalten. Dieser Versuch war sonst ein abnormer, der Laboratoriumsdiener hatte den Wasserhahn zugedreht, ohne den Gashahn gleichzeitig zu verschliessen. Das Gemisch

in dem Kolben wurde folglich ganz zur Trockne eingedampft, und der Rückstand erlitt sogar eine unbedeutende Verkohlung. Und trotzdem wurde eine viel grössere Ausbeute an αβ-Säure bei diesem als bei irgend einem anderen Versuchen erhalten.

Nachdem das Reactionsgemisch nach dem Kochen mit Natronlauge angesäuert und im Wasserdampfstrom destillirt worden ist, bleibt im Destillirkölbchen ein braunes unlösliches Oel zurück, das mit Aether ausgeschüttelt wurde. Das Oel löst sich nicht in Wasser auf, wohl aber in kochendem Barytwasser. Aus der Lösung wurde das überschüssige Baryum durch Fällen mit Kohlensäure entfernt, die filtrirte Lösung zur Trockne eingedampft und der feste braune Rückstand mit absolutem Alkohol gekocht, um harzige Verunreinigungen zu entfernen. Merkwürdigerweise löste sich das Ganze auf mit Ausnahme eines unbedeutenden harzigen Rückstandes, obgleich reines oxycapronsaures Baryum in absolutem Alkohol unlöslich ist. Die filtrirte alkalische Lösung, einige Tage sich selbst überlassen, setzte eine weisse Kruste ab, während die von dieser abfiltrirte Lösung beim Verdunsten des Alkohols einen harzigen Rückstand hinterliess, der zu weiterer Untersuchung nicht geeignet war. Die weisse Kruste, aus Wasser umkrystallirt, lieferte gelbliche radialfaserige Krystallaggregate. Diese wurden in Wasser aufgelöst und mit Thierkohle gekocht. Die abfiltrirte Lösung lieferte beim Eindampfen und darauf folgendenden Abkühlen weisse Krystalle, welche die Zusammensetzung und das charakteristische Aussehen des aus der β-Bromcapronsäure dargestellten oxycapronsauren Baryums (siehe unten) besassen. Sie bilden nämlich kleine weisse rosetten-

förmig gruppirte Blättchen, die sich in Wasser ziemlich leicht, in absolutem Alkohol beinahe gar nicht auflösen.

0,2665 Grm. verloren bei 100—120° 0,0119 H_2O und gaben 0,1492 $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_3)_2Ba + H_2O$
H_2O	4,47	4,32
Ba	32,91	32,85.

Zur weiteren Identificirung wurde das Silbersalz durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer Lösung des Baryumsalzes dargestellt. Es besitzt die Eigenschaften des aus der β-Bromcapronsäure dargestellten oxycapronsauren Silbers, bildet also einen weissen Niederschlag, der, aus Wasser umkrystallisirt, als eine filzige aus zusammengeflochtenen Nädelchen bestehende Masse erhalten wird.

0.2433 Grm. lieferten 0,1102 H_2O und 0,2619 CO_2* und hinterliessen 0,1096 Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}O_3Ag$
C	29,36*	30,12
H	4,58	4,60
Ag	45,05	45,18.

Demnach ist nicht daran zu zweifeln, das die β-Oxycapronsäure beim Kochen von Hydrosorbinsäure mit Natronlauge entsteht. Ob sie aber das erste Product ist, welches aus der Hydrosorbinsäure entsteht, und ob sich aus ihr erst durch weiteres Kochen mit Natron-

*) Ein kleines Stückchen Siegellack war von dem Kalirohr abgebrochen.

lauge die αβ-Säure bildet, oder ob die letztere Säure das erstere Umwandlungsproduct und die Oxysäure erst aus ihr entstanden ist, bleibt noch zu entscheiden.

β-Propylacrylsäure, $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.COOH$.

β-Propylacrylsäure verflüchtigt sich mit Wssserdampf und erstarrt im Destillat zu einem weissen krystallinischen Körper, der schon beinahe rein ist. Sie ist in kaltem Wasser etwas löslich, nicht viel löslicher in heissem, und scheidet sich beim Erkalten der heissen wässerigen Lösung in weissen Nadeln aus, die bei 32,7 bis 33,1° und bei 216 bis 217° sieden. Die Analyse ergab die Formel $C_6H_{10}O_2$; I. wurde mit einer Probe ausgeführt, die sich bei der Destillation im Wasserdampfstrom fest ausgeschieden hatte, II. mit einer aus Wasser umkrystallirten Probe.

I. 0,2195 Grm. gaben 0,5045 CO_2 und 0,1768 H_2O.

II. 0,1920 Grm. gaben 0,4427 CO_2 und 0,1539 H_2O.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_{10}O_2$
C	62,68	62,88	63,16
H	8,95	8,91	8,77.

β-Propylacrylsaures Natrium bildet einen in Wasser leicht löslichen Körper.

β-Propylacrylsaures Calcium $(C_6H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$ wurde dargestellt durch Neutralisiren einer wässerigen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat, Abfiltriren vom Ueberschuss des letzteren, Einengen der Lösung auf dem Wasserbad, und schliessliches freiwilliges Verdunsten derselben an der Luft. Man erhält es auf diese Weise als garbenförmig gruppirte weisse Blättchen. Es ist in

kaltem Wasser etwas löslicher als in heissem, und es ist keineswegs leicht, das Salz krystallisirt zu erhalten; ein Theil scheidet sich gewöhnlich amorph aus. Es löst sich leicht in absolutem und in verdünntem Alkohol auf; aus letzterem scheidet es sich in kleinen Nadeln aus, aus ersterem als eine durchsichtige amorphe Masse. Die aus Wasser erhaltenen lufttrockenen Krystalle wurden der Analyse unterworfen.

I. 0,2637 Grm. verloren bei 100—110° 0,0425 H_2O.

II. 0,3193 Grm. verloren bei 100—110° 0,0563 H_2O.

III. 0,4116 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,2082 $CaSO_4$.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$(C_6H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$
H_2O	16,12	17,63	—	16,87
Ca (im wasserfreien Salz)	—	—	14,88	15,04.

β-Propylacrylsaures Baryum $(C_6H_9O_2)_2Ba + 1\frac{1}{2} H_2O$ wird in ähnlicher Weise wie das Calciumsalz erhalten. Es bildet kleine weisse rechtwinklige Blättchen, öfters mit einem abgestumpften Winkel. Es ist in heissem Wasser löslicher als in kaltem, ist jedoch durch Abkühlen einer heissen gesättigten wässerigen Lösung nicht krystallisirt zu erhalten, da das Salz unter diesen Umständen sich amorph ausscheidet, ja, wird sogar ein Krystall in eine heisse gesättigte Lösung des Salzes eingetragen, so verliert sofort der Krystall seine Krystallform, wahrscheinlich unter Wasserverlust, und wird amorph. Lässt man eine kalte gesättigte Lösung, aus welcher sich etwas von dem amorphen Salze ausgeschieden hat, einige Tage stehen, so wandelt sich das amorphe Salz theilweise in das krystal-

linische um. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung an der Luft wird das Salz krystallisirt erhalten; es scheidet sich aber daneben noch immer ein Theil amorph aus. Das Salz ist in absolutem und in verdünntem Alkohol leicht löslich; aus letzterem scheidet es sich in kleinen Blättchen aus, aus ersterem als eine durchsichtige amorphe Masse. Das aus Wasser krystallisirte lufttrockene Salz wurde der Analyse unterworfen.

I. 0,2046 Grm. verloren bei 100° 0,0144 H_2O und gaben 0,1215 $BaSO_4$.

II. 0,1743 Grm. verloren bei 100° 0,0111 H_2O.

III. 0,2890 Grm. verloren bei 100° 0,0200 H_2O.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$(C_6H_9O_2)_2Ba + 1^1/_2 H_2O$
H_2O	7,04	6,37	6,92	6,92
Ba (im wasserfreien Salz)	37,56	—	—	37,74.

β-Propylacrylsaures Silber, $C_6H_9O_2Ag$, wurde durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer Lösung des Ammoniumsalzes, als ein weisser amorpher Niederschlag erhalten. Aus heissem Wasser umkrystallisirt bildet es kleine, sternförmig gruppirte weisse Nadeln. Es ist ziemlich beständig, färbt sich nur sehr allmählich an der Luft, erleidet nur eine geringe Zersetzung beim Kochen mit Wasser und bräunt sich nur oberflächlich beim Erhitzen auf 100°. Eine Analyse wurde mit einer im Vacuum und schliesslich während einer Stunde bei 100° getrockneten Probe ausgeführt.

0,2224 Grm. gaben 0,2681 CO_2 und 0,0826 H_2O und hinterliessen 0,1086 Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_9O_2Ag$.
C	32,88	32,58
H	4,13	4,08
Ag	48,87	48,87.

Körner und Menozzi (Gazetta, 13, 359) haben eine ungesättigte Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_2$ erhalten, indem sie das aus Casein dargestellte Leucin mit Jodmethyl und Kalilauge behandelten, in dem so gewonnenen Irimethylleucinjodid das Jod durch Hydroxyl ersetzten und das so gebildete Irimethylleucinhydrat erhitzten. Ist nun, wie öfters angenommen wird, das Leucin die α-Amidocapronsäure, so muss die oben erwähnte ungesättigte Säure mit der β-Propylacrylsäure identisch sein, wie aus den nachstehenden Formeln ersichtlich wird.

$$CH_3.CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{|}{CH}(NH_2).COOH$$

Leucin.

$$CH_3.CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(N(CH_3)_3J).COOH$$

Irimethylleucinjodid

$$CH_3.CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(N(CH_3)_3OH).COOH$$

Irimethylleucinhydrat.

$$= N(CH_3)_3 + H_2O + CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.COOH$$

Ungesättigte Säure.

Die Eigenschaften dieser ungesättigten Säure sind

denjenigen der β-Propylacrylsäure ziemlich ähnlich. Die Säure verflüchtigt sich mit Wasserdampf, und siedet bei 124—127° unter einem Druck von 26 mm. Zwar wurde sie nicht fest erhalten; das kann aber durch die Anwesenheit von Verunreinigungen verursacht worden sein. Sie addirt Bromwasserstoff, ihre Calcium, Baryum und Zinksalze krystallisiren nicht leicht; das Calciumsalz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. Das Silbersalz ist, im Gegensatz zu dem β-propylacrylsauren Silber, sehr lichtempfindlich. Das Cadmiumsalz ist leicht in langen, sternförmig gruppirten Prismen crystallisirt zu erhalten. Um einen genaueren Vergleich der beiden Säuren zu ermöglichen, wurden β-propylacrylsaures Cadmium und Zink dargestellt. Gerade zu dieser Zeit aber erschien eine Abhandlung von Schulze und Likiernik (Berichte, 24, 669), nach welcher Leucin α-Amido-β-isopropylpropionsäure sein soll. Danach muss die aus ihm entstammende ungesättigte Säure β-Isopropylacrylsäure und folglich mit der β-Propylacrylsäure nicht identisch sein. Es wurde daher auf einen weiteren Vergleich der beiden Säuren verzichtet.

β-Propylacrylsaures Cadmium, $(C_6H_9O_2)_2\,Cd + 2\,H_2O$, wurde folgendermaassen dargestellt. Eine wässerige Lösung der Säure wurde mit Cadmiumcarbonat neutralisirt, die Lösung abfiltrirt, bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft und wieder abfiltrirt. Das Salz krystallisirte beim Erkalten der Lösung in schönen weissen seidenglänzenden Nadeln, die bei 100° in ihrem Krystallwasser schmelzen.

I. 0,3397 Grm. verloren bei 100—120° 0,0333 H_2O.
II. 0,2840 Grm. verloren bei 100° 0,0276 H_2O.
III. 0,2439 Grm. gaben 0,0823 CdO.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$(C_6H_9O_2)_2\,Cd + 2\,H_2O$
H_2O	9,80	9,72	—	9,63
Cd	—	—	29,53	29,35

β-Propylacrylsaures Zink $(C_6H_9O_2)_2\,Zn + 2^1/_2\,H_2O$, wurde in ähnlicher Weise wie das Cadmiumsalz dargestellt. Es krystallisirt aus Wasser in schönen weissen seidenglänzenden Nadeln, die unterhalb 100° in ihrem Krystallwasser schmelzen.

0,1699 Grm. verloren bei 100° 0,0229 H_2O und gaben 0,0419 ZnO.

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_9O_2)_2\,Zn + 2^1/_2\,H_2O$
H_2O	13,48	13,39
Zn	19,79	19,35.

αβ-Dibromcapronsäure. $CH_3.CH_2.CH_2.CHBr.CHBr.COOH$.

Diese Säure wird direct durch Zusatz von Brom zu β-Propylacrylsäure erhalten. 1,86 Grm. der letzteren wurden in 10 Grm. Schwefelkohlenstoff aufgelöst und dazu, unter sorgfältiger Ausschliessung von Feuchtigkeit, eine Lösung von 2,61 Grm. Brom in 13 Grm. Schwefelkohlenstoff tropfenweise zugefügt, wobei das Gefäss durch Eiswasser abgekühlt wurde. Zuerst verschwand sogleich die rothe Farbe des Broms; am Ende, nach Zusatz der ganzen Menge Broms, blieb eine geringe Rothfärbung, die aber zum grössten Theil beim Stehen bei Zimmertemperatur verschwand. Der Schwefelkohlenstoff wurde bei Zimmertemperatur verdunstet, wobei sich kein Bromwasserstoff entwickelte. Der

Rückstand betrug 4,51 Grm. (berechnet 4,47 Grm.). Er wurde aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung krystallisirt die Dibromsäure in weissen Blättchen, die bei 70,5—71,5°, nach dem Erstarren bei 71,1—71,5° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, weniger leicht in Ligroin auf. Das Silbersalz bildet einen weissen amorphen Niederschlag, der sich schon im Dunkeln zersetzt.

0,1408 Grm. gaben 0,1957 AgBr.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}Br_2O_2$
Br	59,15	58,82

Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt demjenigen (68°) der von Fittig (Annalen, 200, 45) aus Sorbinsäure und Bromwasserstoff dargestellten Dibromcapronsäure sehr nahe. Wenn aber die Sorbinsäure, die in dieser Abhandlung angenommene Constitution besitzt, ist es sehr unwahrscheinlich, dass aus ihr durch Aufnahme von 2 Molekülen Bromwasserstoff αβ-Dibromcapronsäure gebildet werden würde. Es schien deshalb von Interesse, die beiden Säuren genauer zu vergleichen. Eine Probe Dibromcapronsäure (I.) wurde aus Sorbinsäure und Bromwasserstoff dargestellt, und ihr Verhalten mit dem der aus β-Propylacrylsäure und Brom dargestellten αβ-Dibromcapronsäure (II) dadurch verglichen, dass die beiden Säuren in Schmelzpunktröhrchen an demselben Thermometer erhitzt wurden. Sie verhalten sich ähnlich, doch schmilzt die erste bei etwas niedrigerer Temperatur, und zersetzt sich auch etwas leichter, wie sich aus folgender Tafel ergiebt.

I.	II.
Schmilzt bei 67,3—68,4°; nach dem Erstarren bei 68,2°—68,5°.	Schmilzt bei 70,5—71,5°; nach dem Erstarren bei 71,1—71,4°.
130°. Fängt an sich zu bräunen.	150°. Fängt an sich zu bräunen.
175°. Beginnende Gasentwicklung.	200°. Beginn der Gasentwicklung.
200°. Die Gasentwicklung hört auf, die braun gewordene Flüssigkeit fängt an zu destilliren.	240°. Die Gasentwicklung hört auf, die braun gewordene Flüssigkeit fängt an zu destilliren.

Demnach ist kaum daran zu zweifeln, dass die beiden Säuren verschieden sind. I. ist auch in Ligroin etwas weniger löslich als II.

β-Bromcapronsäure, $CH_3.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2.COOH$.

Diese entsteht direkt aus β-Propylacrylsäure durch Aufnahme eines Moleküls Bromwasserstoff. Die β-Propylacrylsäure wurde in der 2- bis 3fachen Menge von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure aufgelöst, und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach einigen Tagen hatte sich in der Regel eine ölige Schicht an der Oberfläche ausgeschieden, wenn nicht, so bewirkt doch Zusatz von Wasser eine baldige Ausscheidung. Diese Schicht, welche aus der Bromcapronsäure besteht, wurde abgehoben und im Vacuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Sie bildet ein gelbliches Oel, das bedeutend schwerer als

Wasser ist, bei 0° nicht erstarrt und offenbar noch unrein ist, denn, der Analyse zufolge, enthält es 39,07 % Brom, nach weiterem Trocknen während sechs Wochen 39,63 %; die Theorie verlangt 41,03. Das Oel erstarrt aber leicht, wenn man einen Krystall der festen Säure einträgt.

Einmal nur wurde die Säure fest erhalten. β-Propylacrylsäure wurde in einem sehr grossen Ueberschuss von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure aufgelöst, wobei die Säure selbst nach längerem Stehen noch gelöst blieb. Das Gemisch wurde dann mit Eiswasser abgekühlt und durch Zusatz von Eis verdünnt; darauf schied sich die Bromsäure in weissen Nadeln aus, die abfiltrirt, mit auf 0° abgekühltem Wasser gewaschen, und im Vacuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet, sich als analysenrein erwiesen. Aus 4,03 Grm. β-Propylacrylsäure wurden auf diese Weise 5,37 Grm. reiner Bromcapronsäure erhalten; die Theorie verlangt 6,89 Grm. Die Säure bildet weisse Nadeln, die bei 34,5—35° schmelzen, und sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Ligroin lösen. Sie löst sich nicht in Wasser auf, schmilzt aber unter demselben bei ungefähr 20°.

0,2032 Grm. der krystallisirten Säure gaben 0,1955 Ag Br.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}BrO_2$
Br	40,94	41,03.

Verhalten der Monobromcapronsäure beim Kochen mit Wasser.

Nachdem durch einen vorläufigen Versuch festgestellt worden war, dass bei dieser Reaction β-Oxycapronsäure ein Amylen, β-Propylacrylsäure und möglicherweisse auch Hydrosorbinsäure entstehen, wurde zur Trennung dieser Producte folgender Weg eingeschlagen. Die Monobromcapronsäure wurde mit der 10fachen Menge Wasser 1—2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis alles, mit Ausnahme einiger winzigen braunen Theilchen, sich gelöst hatte. Während des Kochens fand eine Kohlensäureentwicklung statt, wie durch den Niederschlag bewiesen wurde, den das Gas in einem mit Barytwasser gefüllten vorgelegten Kugelapparat erzeugte. Zur gleichen Zeit wurde ein paraffinähnlicher Geruch wahrgenommen, und in einem anderen Versuch wurde die Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes nachgewiesen, indem die sich entwickelnden Gase durch einen mit Brom versehenen vorgelegten Kugelapparat geleitet wurden. Es wurde ein Körper gebildet, der beim Behandeln des Broms mit verdünnter Natronlauge als schweres farbloses Oel zurückblieb; es dürfte wohl Amylendibromid gewesen sein.

Die klare Lösung wurde im Wasserdampfstrom destillirt, wobei sämmtliche Reactionsproducte übergingen mit Ausnahme der Oxysäure, die aus dem Rückstand mit Aether ausgeschüttelt wurde.

Das Destillat wurde in der Kälte mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, vom überschüssigen Calcium ab-

filtrirt, bis zur Trockne eingedampft, bei 100° getrocknet und gewogen, um die Menge der flüchtigen Säure zu bestimmen.

Der getrocknete, aus Calciumsalzen bestehende Rückstand wurde in die entsprechende Natriumsalze übergeführt, und diese mit verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volumen concentrirte Säure und Wasser) erhitzt, um etwaige vorhandene Hydrosorbinsäure in Caprolacton umzuwandeln. Das Gemisch wurde alsdann mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug nach Verdunsten des Aethers mit kohlensaurem Natrium in der Kälte neutralisirt und das Caprolacton darauf mit Aether ausgeschüttelt. Letzteres, wie oben mit Barytwasser behandelt, liefert ein Baryumsalz, das alle Eigenschaften des γ-oxycapronsauren Baryums besitzt; es bleibt beim Eindampfen der wässerigen Lösung als durchsichtige amorphe Masse zurück, aus einer Lösung in absolutem Alkohol wird es als hornartiger Rückstand erhalten. Die Analyse des letzteren ergab mit der Zusammensetzung $(C_6H_{11}O_3)_2$ Ba übereinstimmende Zahlen.

0,1606 Grm. gaben 0,0935 $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_3)_2$ Ba
Ba	34,23	34,33.

Es scheint danach, als ob beim Kochen der β-Bromcapronsäure mit Wasser etwas Hydrosorbinsäure gebildet wird, doch, da die Menge des oxycapronsauren Baryums so gering war, und das Caprolacton nicht einmal daraus isolirt worden ist, kann man nichts Bestimmtes darüber behaupten.

Nach dem Ausschütteln des Caprolactons mit Aether

wurde die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destillirt; im Destillat erstarrte ein weisser krystallinischer Körper, der bei 32,7 bis 33,2° schmolz und die physikalischen Eigenschaften der β-Propylacrylsäure besass.

Es wurde versucht, die Mengen der verschiedenen Producte quantitativ zu bestimmen. Dabei wurden ca. 7 Grm. der krystallisirten Bromcapronsäure angewandt und es ergab sich, dass von der β-Bromcapronsäure

58 Procent gaben β-Oxycapronsäure;
31 „ „ ungesättigte Säuren;
(11 „ „ Amylen);
100

Diese Zahlen sind nur eine annähernde Bestimmung. Die Oxysäure wurde in unreinem Zustande abgewogen, und die ungesättigten Säuren in der Form ihrer Calciumsalze, die nicht besonders gereinigt worden waren. Die angegebenen Mengen dieser Substanzen werden also zu gross sein; die des Amylens, die durch Subtrahiren berechnet worden ist, deshalb zu klein.

β-Oxycapronsäure, $CH_3.CH_2.CH_2.CHOH.CH_2.COOH$.

Die unreine Säure, wie sie durch Kochen der β-Bromcapronsäure mit Wasser, Abdestilliren der flüchtigen Producte mit Wasserdampf, und Ausschütteln des auch Bromwasserstoffsäure enthaltenden Rückstandes mit Aether erhalten wird, bildet nach dem Verdunsten des Aethers ein schwach gelblich gefärbtes Oel, das schwerer als Wasser ist. Dasselbe löst sich nicht in Wasser auf, selbst bei längerem Kochen, obgleich die reine Säure sich leicht in Wasser löst. Es ist nicht leicht, sich

von dieser Unlöslichkeit Rechenschaft zu geben. Das Oel war vor dem Ausziehen mit Aether im bromwasserstoffhaltigen Wasser gelöst; nach dem Ausziehen aber und nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator löste es sich nicht mehr in Wasser auf. Es ist kaum anzunehmen, dass beim Trocknen im Vacuum ein unlösliches, lactidartiges Anhydrid gebildet wird, da die reine Säure in derselben Weise getrocknet in Wasser löslich blieb. Auch scheint es unwahrscheinlich, dass sich beim Ausschütteln mit Aether in Gegenwart einer verhältnissmässig kleinen Menge Bromwasserstoff ein Ester bilden würde; diese Annahme ist um so weniger wahrscheinlich, da man auch beim Ausziehen mit durch mehrmaliges Ausschütteln mit kleinen Mengen Wasser von Alkohol befreitem Aether zu demselben unlöslichen Producte gelangt.

Das in Wasser unlösliche Oel wurde alsdann durch Kochen mit Barytwasser aufgelöst, die Lösung durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Baryum befreit, und bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Das Baryumsalz krystallisirte ganz rein und weiss aus; es wurde durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die so frei gemachte Oxysäure mit Aether ausgeschüttelt. Letztere bleibt nach dem Verdunsten des Aethers als ein farbloses, dickflüssiges Liquidum zurück, das selbst bei längerem Verweilen im Vacuumexsiccator nicht erstarrt, sich aber leicht wieder in Wasser unter vorübergehender milchiger Trübung auflöst. Die Säure wurde auch durch Fällen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure dargestellt; die Schwefelsäure wurde so lange hinzugefügt, bis eine abfiltrirte Probe der Lösung keinen Niederschlag mehr mit Schwefelsäure gab. Die vom schwefelsauren Baryum ab-

filtrirte Flüssigkeit wurde eingeengt, wieder abfiltrirt und schliesslich im Vacuumexsiccator stehen gelassen. Es wurde auf diese Weise eine farblose dickflüssige Flüssigkeit erhalten, die sich unter momentaner milchiger Trübung in Wasser löste, aber offenbar noch Baryumsalz enthielt, da sie bei der Ausführung einer Verbrennungsanalyse einen anorganischen Rückstand hinterliess, in welchem Baryum leicht nachzuweisen war. Noch ein Versuch wurde gemacht, die reine Säure darzustellen und womöglich krystallisirt zu erhalten. Das Silbersalz wurde in kaltem Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt; der überschüssige Schwefelwasserstoff wurde dann durch Durchleiten von Kohlensäure ausgetrieben. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthielt selbst nach längerem Stehen noch immer Schwefelsilber, das sich durch Filtriren nicht entfernen liess, aber beim Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad sich sofort abschied. Die klare, von diesem Niederschlag abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbad eingeengt und schliesslich im Vacuumexsiccator getrocknet. Eine dicke gelbliche Flüssigkeit blieb zurück, die einige feste, dem Anschein nach amorphe Theilchen enthielt. β-Oxycapronsäure ist also nur als farbloser Syrup erhalten worden, der in Wasser leicht löslich, mit Wasserdampf nicht flüchtig ist. Eine Analyse wurde damit nicht ausgeführt, doch bieten die unten aufgeführten Analysen ihrer Salze genügenden Beweis, dass die fragliche Säure thatsächlich β-Oxycapronsäure ist.

β-Oxycapronsaures Baryum, $(C_6H_{11}O_3)_2\,Ba + H_2O$ wurde wie oben beschrieben erhalten. Es krystallisirt aus Wasser in kleinen rosettenförmig gruppirten weissen

Blättchen, und löst sich erst in sehr viel käuflichem absoluten Alkohol auf.

0,1501 Grm. verloren bei 100—130° 0,0065 H_2O und gaben 0,0840 $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_3)_2Ba + H_2O$
H_2O	4,33	4,32
Ba	32,90	32,85

β-Oxycapronsaures Calcium, $(C_6H_{11}O_3)_2Ca + {}^1/_2 H_2O$, wurde durch Neutralisiren einer wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Calcium erhalten. Es ist nur sehr wenig löslicher in heissem als in kaltem Wasser, wird daher am zweckmässigsten durch freiwilliges Verdunsten seiner Lösung an der Luft krystallisirt erhalten. Es bildet weisse kugelige krystallinische Aggregate, die in absolutem Alkohol unlöslich sind.

0,1890 Grm. verloren bei 100—130° 0,0051 H_2O und gaben 0,0827 $CaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_3)_2Ca + {}^1/_2H_2O$
H_2O	2,70	2,89
Ca	12,87	12,86.

β-Oxycapronsaures Silber, $C_6H_{11}O_3Ag$, wurde durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu der Lösung des Calciumsalzes als ein weisser amorpher Niederschlag erhalten, der aus Wasser umkrystallisirt wurde. Aus einer heissen gesättigten Lösung scheidet es sich als eine weisse filzige, aus kleinen zusammengeflochtenen Nadeln bestehende Masse aus; aus mehr verdünnten Lösungen als weisse dendritische Aggregate. Es ist

sehr beständig; färbt sich sehr langsam in zerstreutem Licht, zersetzt sich sehr wenig beim Kochen mit Wasser und färbt sich beim Erhitzen auf 100° nur oberflächlich braun. Das krystallisirte im Vacuum und schliesslich bei 100° getrocknete Salz wurde analysirt.

0,2129 Grm. gaben 0,2364 CO_2 und 0,0906 H_2O und hinterliessen 0,0961 Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}O_3Ag$
C	30,05	30,12
H	4,73	4,60
Ag	45,13	45,18.

Verhalten der β-Propylacrylsäure beim Kochen mit Natronlauge.

Die Säure wurde mit der 20fachen der zu Neutralisation erforderlichen Menge 10 procentiger Natronlauge in einem kupfernen Kolben am Rückflusskühler gekocht. Die schwach blau gefärbte Lösung wurde alsdann mit Schwefelsäure versetzt, bis sie nur schwach alkalisch reagirte, von ausgeschiedenem kohlensaurem Kupfer abfiltrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und im Wasserdampfstrom destillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte.

Der im Destillirkolben hinterbleibende Rückstand wurde mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug nach Entfernen des Aethers mit Barytwasser gekocht; das überschüssige Baryum durch Einleiten von Kohlensäure gefällt, und die abfiltrirte Lösung zur

Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde wieder in Wasser aufgelöst, von etwas unlöslichem Rückstand abfiltrirt, wieder zur Trockne eingedampft, bei 100 bis 110° getrocknet und gewogen. Er wurde nachher aus Wasser umkrystallisirt, und daraus als weisse Krystalle erhalten, die das charakteristische Aussehen des β-oxycapronsauren Baryums besassen, und bei der Analyse mit der Formel desselben übereinstimmende Zahlen lieferten.

0,2564 Grm. verloren bei 100—115° 0,0114 H_2O und gaben 0,1443 $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_3)_2\,Ba + H_2O$.
H_2O	4,45	4,32
Ba	33,09	32,85

Das beim Destilliren mit Wasserdampf erhaltene Destillat wurde mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, vom überschüssigen kohlensauren Calcium abfiltrirt, und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde bei 100—110° getrocknet und gewogen, um die Menge der unveränderten ungesättigten Säure zu bestimmen. Von dieser war weitaus die grösste Menge die αβ-Säure. Ob auch etwas Hydrosorbinsäure gebildet worden war, liess sich wegen der kleinen Mengen, mit welchen die Versuche ausgeführt worden, nicht mit aller Schärfe bestimmen. Ich habe bei einem Versuche die zurückgewonnene flüchtige Säure mit Schwefelsäure erwärmt, um etwaige Hydrosorbinsäure in Caprolacton zu verwandeln, und ich glaube bei diesem Versuche auch etwas Caprolacton erhalten zu haben, aber die Quantität desselben war so gering, dass eine Isolirung unmöglich war.

In einem Versuche wurden erhalten aus 1,07 Grm. β-Propylacrylsäure bei ca. 33stündigem Erhitzen 0,655 getrocknetes β-oxycapronsaures Baryum und 0,795 des getrockneten Calciumsalzes der ungesättigten Säure. In einem zweiten gaben 1,02 Grm. β-Propylacrylsäure nach 30stündigem Kochen 0,47 β-oxycapronsaures Baryum, und 0,86 des Calciumsalzes der flüchtigen Säure. Daraus berechnet sich, dass beim Kochen der β-Propylacrylsäure mit der 20fachen der zur Neutralisation erforderlichen Menge 10-procentiger Natronlauge folgende Prozenttheile in β-Oxycapronsäure übergehen resp. zurückgewonnen werden.

	I.	II.
β-Oxycapronsäure	35,0	26,3
β-Propylacrylsäure (neben Hydrosorbinsäure?)	63,5	72,1
	98,5	98,4
Dauer des Kochens	33	30 Stunden.

Verhalten der β-Oxycapronsäure beim Kochen mit Natronlauge.

Die Säure wurde im Zustande des krystallisirten Baryumsalzes abgewogen, letzteres in Wasser aufgelöst, durch Zusatz von einem geringen Ueberschuss von kohlensaurem Natrium in das Natriumsalz übergeführt und zu der filtrirten Lösung desselben so viel Wasser und Aetznatron zugegeben, dass die Lösung einer Lösung von der 20fachen der zur Neutralisation erforderlichen Menge 10procentiger Natronlauge entsprach.

Es wurde nacher wie im vorigen Versuch verfahren. Aus dem gewonnenen β-propylacrylsauren Calcium wurde durch Auflösen in Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure und Destilliren die Säure selbst erhalten. Diese erstarrte im Destillat zu einer weissen krystallinischen Masse, die bei 33—34° schmolz, besass also die Eigenschaft von β-Propylacrylsäure.

In einem Versuch wurden aus 1,97 Grm. des krystallinischen β-oxycapronsauren Baryums bei ca. 34stündigem Kochen 0,45 des getrockneten β-propylacrylsauren Baryums erhalten. In einem zweiten Versuch wurde bei 30stünd. Kochen aus 1,57 Grm. des Baryumsalzes 1,07 des getrockneten Baryumsalzes wiedergewonnen, und 0,31 als Calciumsalze von flüchtigen Säuren, β-Propylacrylsäure und eventuell auch Hydrosorbinsäure erhalten. Von der letzteren waren höchstens Spuren vorhanden, da die beim Prüfen auf dieselbe erhaltene Menge γ-oxycapronsauren Baryums weniger als 0,01 betrug.

Aus diesen Zahlen berechnet sich, dass beim Kochen der β-Oxycapronsäure mit der 20fachen der zur Neutralisation erforderlichen Menge 10procentiger Natronlauge aus 100 Theilen der Säure die unten angegebenen Procenttheile in die Verbindungen übergehen, deren Namen den Ziffern beigefügt ist.

	I.	II.
β-Propylacrylsäure	35,8	30,9
Hydrosorbinsäure		Spuren (?)
β-Oxycabronsäure		71,1
		102,0
Dauer des Kochens	34	30 Stunden.

Lebenslauf.

Am 21. Okt. 1868 wurde ich, Charles Frederic Baker, Verfasser vorstehender Arbeit, in Ardleigh, Grafschaft Essex, England, als Sohn des Pächters Charles Robert Baker geboren. Ich besuchte bis zum Jahre 1885 eine Privatschule in Colchester, vom Anfange desselben Jahres bis zur Mitte 1886 die „University College School“ in London. Im Juni 1886 bestand ich das Immatrikulations-Examen an der Londoner Universität, und gehörte darauf bis zum Sommer 1890 dem „University College“ in London als Studirender an. Im Herbst 1890 liess ich mich an der Universität in Strassburg immatrikuliren, welcher ich während 2 Semester als Studirender angehörte. Im Herbst 1891 kehrte ich nach London zurück, wo ich seitdem im chemischen Laboratorium des „University College“ bei Herrn Professor Dr. Ramsay als Assistent thätig bin.

Meine Lehrer waren in London die Herren Professoren Bonney, Carey, Joster, Hill, Ray, Lankester, Oliver, Pearson, Ramsay, Williamson, sowie die Herren Privatdocenten Dr. Collie, Fison, Plimpton; in Strassburg die Herren Professoren Fittig, Bücking, Kohlrausch, sowie die Herren Privatdocenten Dr. Linck, Wiener, Wolff.

Diesen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich meinen besten Dank aus.